

Translation of claim of JP-A-54-050838

An electrode plate for a lead storage battery characterized in that an ion exchange fiber is added to an active material.

⑯日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑯公開特許公報 (A)

昭54-50838

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 M 4/62

識別記号 ⑯日本分類  
57 C 120.1

庁内整理番号  
6821-5H

⑭公開 昭和54年(1979)4月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯鉛蓄電池用極板

場町1番地 日本電池株式会社  
内

⑯特 願 昭52-117248

⑯出願人 日本電池株式会社

⑯出願 昭52(1977)9月28日

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬

⑯発明者 山口耕平

場町1番地

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬

⑯代理人 弁理士 鈴木彬

明細書

1. 発明の名称 鉛蓄電池用極板

2. 特許請求の範囲

イオン交換繊維を活物質中に添加することを特徴とする鉛蓄電池用極板。

3. 発明の詳細を説明

本発明は鉛蓄電池の負極板の改良に関するもので、低温高率放電性能および寿命性能の向上を目的としたものである。

従来より低温高率放電性能や寿命性能を向上するために、パルプを製造する際に副生するS Pリグニン(リグニンスルホン酸塩)やK Pリグニン(クラフトリグニン)をエキスパンダー(防縮剤)として硫酸バリウムと併用して負極板中に添加することは、よく知られている。リグニンの効果は、負極活物質の多孔質性を維持することにあると言われている。リグニンは、使用初期には非常に有効に働くが、寿命サイクル中に分解等により負極板より徐々に溶出し、

正極板で酸化され、有機酸から二酸化炭素となり消失するので、負極板の性能を低下させたり、また正極板の格子腐食を促進して早期に寿命にいたせている。そのために寿命性能が特に重要視される場合には、分解等により負極板より溶出されにくい。たとえばスチロール系のイオン交換樹脂をリグニンの代りに添加することが提案されている。従来のイオン交換樹脂は、ジビニルベンゼン等の架橋剤により架橋され、粒状になっている。そのためこのイオン交換樹脂を用いた場合、耐酸性および耐酸化性があり、寿命サイクル中負極板からの溶出は少ないが、表面積が少なくエキスパンダーとしての作用が不十分であり、上記のリグニンに比べて初期性能特に低温高率放電性能で劣る。このように低温高率放電性能および寿命性能の両方で十分な性能を有するエキスパンダーは現在のところ見当らない。

一方、製造中の極板取扱いに際して活物質の脱落を防止するために、バリウムやエキスパンダー

とは別に数ミリの長さの耐酸性のアクリル系合成繊維を添加している。この繊維は、極板取扱い中の活物質の脱落防止には有効であるが、絶縁性、非反応性であるため、負極活物質の本来の作用には何ら寄与せず、むしろ障害になっている。

本発明は、従来のエキスパンダーとして用いられているリグニンやイオン交換樹脂の欠点を取り除き、あわせて活物質の脱落を防止するための繊維の添加をはぶくもので、その要旨は下記に述べるイオン交換繊維を負極板中に添加することにある。

本発明に用いるイオン交換繊維は、官能基として  $SO_3H$  基または  $COOH$  基を持つ繊維で、繊維径が 1 ~ 10 デニール、長さが 0.5 ~ 5 m のもので負極活物質原料である鉛粉に対して重量 0.05 ~ 1.0 % 添加する。

負極板に添加するエキスパンダーは、化学的な性能が重要で、使用中に分解などを受けることなく長期間その性能を維持することが望ましい。そ

の点、イオン交換繊維は、従来の粒状のイオン交換樹脂と同じく耐酸および耐酸化性が良いため、その化学的な性能が失われなく、長期にその性能を維持できる。またこのイオン交換繊維は、細い繊維であるため従来の粒状のイオン交換樹脂に比べてその表面積が 10 倍以上あり、そのためエキスパンダーとしての作用面積も大巾に増加し、従来のイオン交換樹脂を用いた時の欠点であった低温高率放電性能を解消し、リグニンスルホン酸塩と同程度の性能を示す。

次に本発明における代表的な実施例を示す。

まず下記の 4 種類の負極板を製作した。

- (A) 本発明のイオン交換繊維で、繊維径が 8 デニール、長さが 1 m で  $SO_3H$  型のものを 0.1 % 添加した負極板。
- (B) 本発明のイオン交換繊維で、繊維径が 8 デニール、長さが 8 m で  $COOH$  型のものを 0.5 % 添加した負極板。
- (C) 従来のリグニンスルホン酸塩を 0.8 % および從

来の繊維 (3 デニール、長さ 1 m) を 0.1 % 添加した負極板。

(D) 400 メッシュの粒状のイオン交換樹脂「ダウエックス 50 W (登録商標)」を 0.8 % および従来の繊維 (3 デニール、長さ 1 m) を 0.1 % 添加した負極板。

次に上記負極板を用いて電池 (12V, 85Ah) を組立て、充電をして供試電池を得た。その性能を JIS 規格による寿命サイクル試験で比較した。その結果を第 1 図および第 2 図に示す。第 1 図は寿命サイクル中の 20A 放電性能を、また第 2 図は寿命サイクル中の -15°C における 150A 放電性能を示す。図中、実線 A は上記の負極板 (A)、実線 B は上記の負極板 (B)、破線 C は上記の負極板 (C)、また一点鎖線 D は上記の負極板 (D) よりなる電池の性能を示す。

従来のリグニンスルホン酸塩を負極板に添加したもの (破線 C) は、寿命サイクル中 200~付近より容量低下が顕著に見られる。これは寿命サイク

ル中にリグニンが分解等により負極板より徐々に溶出し、活物質の多孔性を十分に維持できなくなつたためであると考えられる。また、イオン交換樹脂を負極板に添加したもの (一点鎖線 D) は、寿命初期での 150A 放電性能で従来のリグニンスルホン酸塩のものに比べて大巾に劣っている。これは、イオン交換樹脂の表面積が少なく、エキスパンダーとしての作用が十分に発揮できなかつたためであると考えられる。しかるに、本発明によるイオン交換繊維で  $SO_3H$  型のものを負極板に添加したもの (実線 A) および  $COOH$  型のものを負極板に添加したもの (実線 B) は、従来のリグニンスルホン酸塩を添加した時に見られる寿命中期での急激な容量低下が見られなく、またイオン交換樹脂を添加した時見られる寿命初期での劣悪な低温高率放電性能も見られない。このように本発明に用いたイオン交換繊維は、従来のリグニンスルホン酸塩やイオン交換樹脂の欠点を解消し、寿命初期および耐久力とも優れた性能を示した。また本供

試電池を組立てる前に、上記 4 種類の負極板について極板の取扱性を比較したが、合成繊維を添加した (C) や (D) に比べてイオン交換繊維を添加した (A) および (B) は、何ら差異が見られなかつた。本発明のイオン交換繊維を添加することにより従来よりエキスパンダーとは別に活物質脱落防止のために添加していた合成繊維を添加する必要がなくなつて、原料コストを低減し、添加工程を省略することができた。

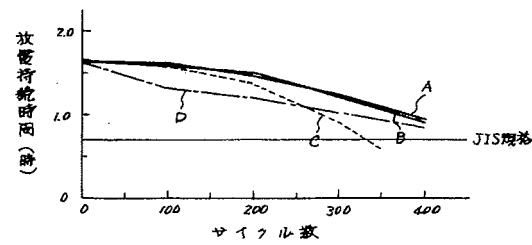
このように本発明よりなるイオン交換繊維を添加した負極板を用いた鉛蓄電池は、従来のものに比べて低温高率放電性能および寿命性能の両方で優れ、工業的価値大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は、本発明の実施例による鉛蓄電池と従来の鉛蓄電池との寿命サイクル中の放電性能を比較した図である。

A, B……本発明品の特性 C, D……従来品の特性

第 1 図



第 2 図

